



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

8109/762431

7119

(19) SU (II) 672878 A1

(50) 4 C 08 G 79/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГННТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Part 8
#13

- (21) 2455498/23-05
(22) 23.02.77
(46) 23.12.88. Бюл. № 47
(71) Казанский инженерно-строитель-
ный институт
(72) В.В. Герасимов
(53) 678.674:678.85(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 454816, кл. С 08 Г 17/133, 1972.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСО-
ДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ путем взаимодей-
ствия органических полиолов с одноза-
мещенными фосфатами металлов, о т -
л и ч а ю щ и й с я тем, что, с
целью улучшения термостабильности по-
лученных полиэфиров, повышения содер-
жания в них гидроксильных групп и
расширения сырьевой базы, в качестве
однозамещенных фосфатов металлов ис-
пользуют однозамещенные фосфаты двух-
валентных металлов.

Настоящее изобретение относится к области синтеза фосфорсодержащих полизифиров, обладающих огне- и термостойкостью.

Известен способ получения фосфорсодержащих полизифиров путем взаимодействия органических полиолов с однозамещенными фосфатами щелочных металлов в массе при температуре 100-300°С при мольном соотношении фосфата и полиола от 1:10 до 1:1.

Недостатком известного способа является невысокая термостабильность полученных полизифиров, низкое содержание в них гидроксильных групп, что не позволяет получить на их основе полиуретаны с высокой плотностью повторечных сшивок, а также то, что в качестве металлофосфатного мономера используют только лишь однозамещенные фосфаты щелочных металлов, что

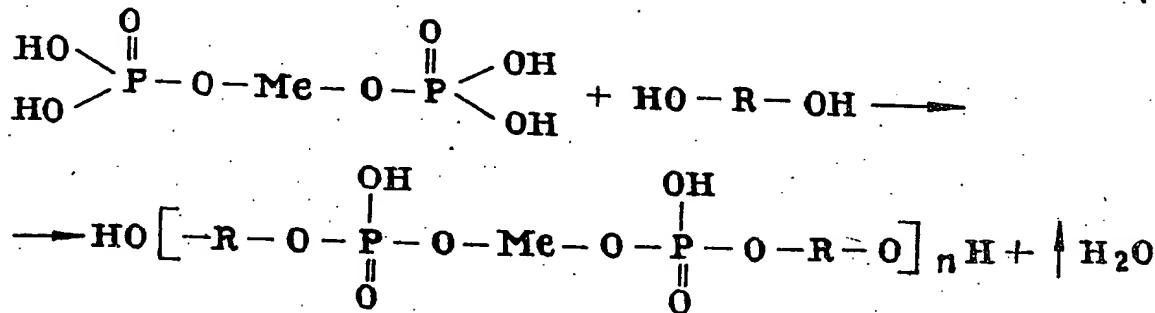
существенно уменьшает сырьевую базу процесса.

Целью данного изобретения является улучшение термостабильности полученных полизэфиров, повышение содержания в них гидроксильных групп и расширение сырьевой базы.

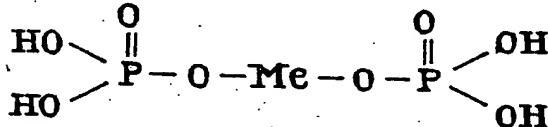
Поставленная цель достигается тем, что в качестве однозамещенных фосфатов металлов используют однозамещенные фосфаты двухвалентных металлов.

Поликонденсацию фосфатов двухвалентных металлов с органическими полиолами проводят также, как и в известном способе, в массе без применения растворителя при 100-300° С при мольном соотношении фосфата и полиола от 1:10 до 1:1.

Процесс поликонденсации может быть представлен схемой



где $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$



- органический по-
лиол

- однозамещенный фосфат 2-х валентного металла.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

П р и м е р 1. Поликонденсация однозамещенного фосфата кальция с этиленгликолем.

В 124,0 г этиленгликоля (2 моля), нагретого по 150°C , постоянно перемешивая, добавляют 234,0 г однозамещенного фосфата кальция (1 моль). Поликонденсацию проводят в течение 12 ч при температуре 170°C . Реакцию прекращают после прекращения увеличения количества выделяющейся воды в ловушке Дина и Старка.

Получают твердый кристаллический продукт белого цвета, растворимый в

воде и не растворимый в органических растворителях, кроме диметилсульфоксида. Продукт обладает самозатухающими свойствами.

Пример 2. Поликонденсация однозамещенного фосфата магния с этиленгликолем.

В 1,5 моля этиленгликоля, нагретого до 150° С, при перемешивании вводят 1 моль однозамещенного фосфата магния. Процесс проводят в течение 10 ч при температуре 180° С. Конец процесса фиксируют по прекращению выделения воды в ловушке Дина и Старка.

Получают твердый продукт, растворимый в воде и диметилсульфокисиде.

нерасторимый в неполярных и других полярных растворителях. Продукт не воспламеняется в пламени спиртовой горелки в течение 6 мин.

В таблице приведены сравнительные свойства полизифиров, полученных известным способом и способом данного изобретения.

Из таблицы видно, что полизифиры, полученные известным способом, имеют температуру плавления 60–130°C, потери массы при 300°C при выдержке 3 ч составляют 15–30%, в то время как полизифиры, полученные описанным в данном изобретении способом, имеют температуру плавления 270–280°C, а потери массы при выдержке в тех же условиях составляют у них всего 5–12%.

Кроме того, полизифиры на основе фосфатов двухвалентных металлов обладают, вследствие четырехфункциональности исходных соединений, более высоким содержанием гидроксильных групп, что позволяет получать на их

основе полиуретаны с высокой плотностью поперечных ошибок.

Описанный способ получения фосфорсодержащих полизифиров путем поликонденсации фосфатов двухвалентных металлов с органическими полиолами позволяет ввести в состав макромолекулы полимера атомы двухвалентных металлов.

В связи с этим особенностью данного способа является то, что в результате процесса получаются твердые кристаллические полизифиры, которые могут быть использованы самостоятельно или в качестве полупроводников для получения других полимеров, например полиуретанов.

Предложенный способ позволяет расширить сырьевую базу процесса поликонденсации фосфатов с полиолами, распространив ее на фосфаты двухвалентных металлов, которые выпускаются крупнотоннажным производством достаточно высокой степени очистки.

Металлоорганикофосфатные полизифиры	Элементный состав						Свойства	
	Вычислено, мас.%			Найдено, мас.%				
	C	H	P	C	H	P		
I. Получаемые конденсацией полиолов с фосфатами одновалентных металлов (известный способ)	14,6	3,6	18,9	15,3	4,2	18,5	Твердый стеклоподобный продукт	
1) Этиленфосфатнатриевый								
2) Этиленфосфатлитиевый	16,2	4,0	20,9	16,5	4,4	19,9	Смелообразный продукт	
II. Получаемые конденсацией полиолов с фосфатами двухвалентных металлов (предлагаемый способ)								

Продолжение таблицы

Металлоорганикофосфатные полиэфиры	Элементный состав						Свойства	
	Вычислено, мас.%			Найдено, мас.%				
	C	H	P	C	H	P		
1) Этиленфосфаткальциевый	14,9	3,7	19,2	15,9	4,3	19,8	Кристаллический продукт белого цвета	
2) Этиленфосфатмагниевый	15,6	3,9	20,2	16,1	4,1	20,1	Кристаллический продукт	

Продолжение таблицы

Металлоорганикофосфатные полиэфиры	Свойства				
	Растворимость	Горючность	Температура плавления, °C	Потери массы при 300°C при выдержке 3 ч, мас. %	Содержание OH-групп, мас. %
I. Получаемые конденсацией полиолов с фосфатами одновалентных металлов (известный способ)	Растворим в воде, диметилсульфоксиде; частично растворим в диметилформамиде, нерастворим в остальных полярных и неполярных растворителях	Самозатухает при вынесении из пламени	100-130	15-20	3-5
1) Этиленфосфатнатриевый					
2) Этиленфосфатлитиевый	Растворим в воде, и ДМСО, нерастворим в полярных и неполярных растворителях	Самозатухает	60-80	20-30	3-5
II. Получаемые конденсацией полиолов с фосфатами двухвалентных металлов (предлагаемый способ)					